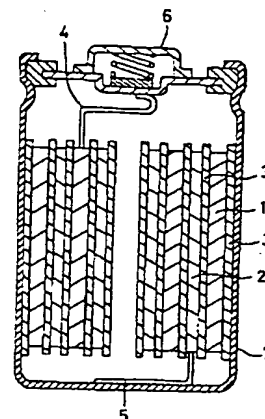


(54) ELECTRODE FOR BATTERY

(11) 5-182670 (A) (43) 23.7.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-360255 (22) 27.12.1991
 (71) SANYO ELECTRIC CO LTD (72) ATSUSHI HARADA(4)
 (51) Int. Cl.⁵ H01M4/64

PURPOSE: To improve a battery characteristic by securing a binder of powder-state electrode material to a collector, whose surface is roughed by forming an irregularity-provided alloy plating layer or a compound plating layer on the surface, so that adhesion between the collector and the binder is improved.

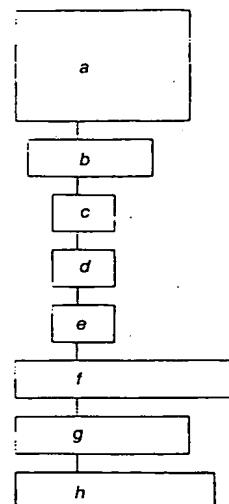
CONSTITUTION: After rolled copper foil is preprocessed by killing composition liquid, copper plating is performed by using a copper plating bath, and further to perform alloy plating consisting of copper and nickel or copper and zinc. Here, various conditions of plating are suitably adjusted to form a surface into a rough surface. A negative electrode compound consisting of graphite and fluorinated carbon resin is rolled on copper foil, with both the obverse and reverse surfaces formed into rough surfaces, to provide a negative pole 2 by performing heat treatment under a vacuum. A positive electrode 1 of roll heat treating a positive electrode compound, consisting of LiCoO_2 , acetylene black and fluorinated carbon resin on a surface of Al foil as a collector and the negative electrode 2 are rewound with a separator 3 and inserted into a negative electrode can 7 to obtain a battery BA by injecting an electrolyte.

**(54) MANUFACTURE OF ELECTRODE FOR ION-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL**

(11) 5-182671 (A) (43) 23.7.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-623 (22) 7.1.1992
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) MAKOTO UCHIDA(2)
 (51) Int. Cl.⁵ H01M4/88, H01M8/02

PURPOSE: To realize an ion-exchange membrane fuel cell wherein a three-phase interface is enlarged to display higher performance by sufficiently giving ion-exchange membrane resin to the inside of an electrode.

CONSTITUTION: From a process of adding ion-exchange membrane resin and carbon fine powder of carrying a noble metal catalyst to a water solution of low class saturated primary alcohol to form dispersion liquid of ion-exchange membrane resin and carbon fine powder catalyst and from a process of crushing after filter-drying this dispersion liquid, this catalyst for a cell is obtained, and this catalyst and carbon fine powder, water repellency treated by fluorinated carbon resin, are mixed and pressure molded on a conductive electrode substrate. In this way, the ion-exchange membrane fuel cell of displaying high discharge performance is obtained.



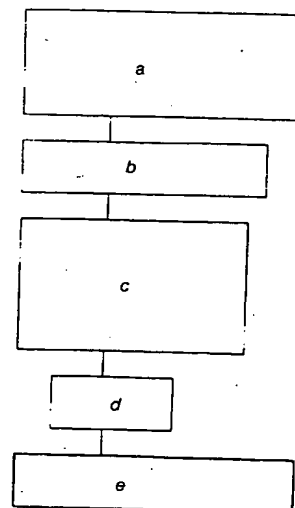
a: mixing, ion-exchange membrane resin, catalyst carrying carbon fine powder, alcohol, water, b: ultrasonic dispersion process, c: filter, d: dry, e: crush, f: mixing with water repellency treatment finished carbon fine powder, g: pressure molding on electrode substrate, h: electrode for ion-exchange membrane fuel cell

(54) MANUFACTURE OF ELECTRODE FOR ION-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL AND ION-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL

(11) 5-182672 (A) (43) 23.7.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-624 (22) 7.1.1992
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) MAKOTO UCHIDA(2)
 (51) Int. Cl.⁵ H01M4/88, H01M8/02

PURPOSE: To realize an ion-exchange membrane fuel cell wherein a three-phase interface is enlarged to display higher performance by giving ion-exchange membrane resin and a platinum catalyst to the inside of an electrode.

CONSTITUTION: Carbon fine powder of carrying a noble metal catalyst and carbon fine powder water repellency-processed by fluorinated carbon resin are mixed, to provide an electrode mold by pressure-molding this mixed powder on a porous conductive electrode substrate, and mixed dispersion liquid of adding ion-exchange membrane resin and colloid dispersion liquid of platinum oxide to a water solution of low class saturated monatomic alcohol is applied onto the electrode mold in a condition sucked from downward of the electrode substrate. In this way, an ion-exchange membrane fuel cell of displaying high discharge performance is obtained.



a: mixing; catalyst carrying carbon fine powder, water repellency treatment-finished carbon fine powder, b: pressure molding on electrode substrate, c: alcohol dispersion liquid of ion-exchange membrane resin and platinum oxide colloid applied by suction, d: vacuum drying, e: electrode for ion-exchange membrane fuel cell

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-182670

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl.⁵

H01M 4/64

識別記号

A

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21)出願番号 特願平3-360255

(22)出願日 平成3年(1991)12月27日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 原田 淳

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 寺司 和生

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 坂本 聡

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

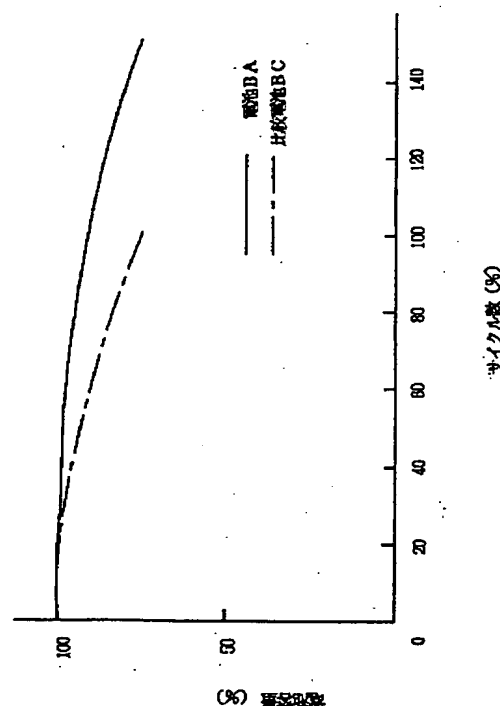
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用電極

(57)【要約】

【構成】銅とニッケル又は銅と亜鉛とからなる凹凸のある合金めっき層が表面に形成されて粗面化された銅箔又は銅板に、粉末状の炭素材料の結着体を固着させてなる。

【効果】粗面化された集電体が使用されているので、電極材料の集電体からの脱落が少なく、また接着不良による集電体と結着体との接触抵抗が小さい。このため、本発明に係る電池用電極を用いることにより、内部ショートのない、電池特性に優れた電池を、歩留まり良く得ることが可能になる。



THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】凹凸のある合金めっき層又は複合めっき層が表面に形成されて粗面化された集電体に、粉末状の電極材料の結着体を固着させてなる電池用電極。

【請求項2】銅とニッケル又は銅と亜鉛とからなる凹凸のある合金めっき層が表面に形成されて粗面化された銅箔又は銅板に、粉末状の炭素材料の結着体を固着させてなる電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電池用電極に係わり、特に電極材料と集電体との接着性が良好な電池用電極に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】電池用電極の中には、粉末状の電極材料を、要すれば導電剤を添加して、結着剤と混練してなる結着体（以下、「結着体」と略称する場合がある。）を集電体上に塗布し、圧延する方法により作製される電極があり、リチウム電池の負極として近時脚光を浴びつつある炭素電極もその一つである。

【0003】因みに、この炭素電極は、粉末状のコーグスをポリニフツ化ビニリデン等の結着剤と混練した後、圧延銅箔等の集電体上に塗布し、圧延することにより作製されている。

【0004】しかし、圧延銅箔などの集電体の表面は一般に平滑な面であるため、圧延時の圧下力により結着体が集電体上に圧延方向に滑動し易く、圧延だけでは、集電体と結着体とを十分な強度でもって接着することは困難である。

【0005】したがって、この種の電極の製造においては、集電体と結着体との接着強度を高めるべく、圧延後に、50～250℃程度の温度で電極を加熱処理することが行われている。しかしながら、加熱処理を行っても十分な接着強度を得ることは困難であるため、電極の積層又は巻き取りの際に、或いは充放電時に、電極材料が集電体から脱落して、内部ショートが生じたり、電池容量が低下したり、さらにはサイクル特性が劣化したりした。

【0006】また、集電体と結着体との接着不良によりこれら両者の接触面積が小さくなるため、電池の内部抵抗が上昇し、高率放電特性が低下するという問題もあった。

【0007】本発明は、以上の問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、優れた電池特性を発現し得る電池を製造する上で必要となる、集電体と結着体との接着性が良好な電池用電極を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため

の本発明に係る電池用電極は、凹凸のある合金めっき層又は複合めっき層が表面に形成されて粗面化された集電体に、粉末状の電極材料の結着体を固着させてなる。

【0009】本発明における合金めっき層又は複合めっき（分散めっき）層は、圧延時に、結着体が集電体上に圧延方向に滑動して集電体から脱落したり、部分的に剥離したりすることのない程度の表面粗さを有するものである。どの程度の表面粗さのめっき層が好ましいかは、結着体と集電体との摩擦に係わる問題であるので、これら両者の種類によって異なり、一義的には規制できない。

【0010】したがって、好適な表面粗さのめっき層を集電体上に形成するためには、結着体及び集電体の種類を考慮した上で、常法に従い、電流密度、攪拌の強弱、浴のpH、浴比などの諸条件を適宜調節してめっきすることが肝要である。

【0011】本発明における合金めっきの種類は特に制限されないが、リチウム電池の負極として提案されている銅箔又は銅板を集電体とする炭素電極の該銅箔又は銅板をめっきする場合は、銅・ニッケル合金又は銅・亜鉛合金めっきが、下地（銅）に対する馴染みが良く付着性に優れているので好ましい。また、合金めっきにおける好適な合金比率は、合金の種類及び下地金属の種類などによって異なるが、銅箔又は銅板上に銅・ニッケル合金層を形成する場合にあっては、銅：ニッケルの原子比が1：2～2：1の合金組成のものが一般的に好ましい。

【0012】本発明における複合めっきの種類も特に制限されず、たとえばワット浴やスルファミン酸浴に、黒鉛、酸化物（二酸化ケイ素、アルミナなど）、炭化物（炭化ケイ素、炭化クロム、炭化タングステン、炭化モリブテンなど）などの分散微粉末を分散させためっき浴を用いて所定の条件で電解めっきすることにより、表面の粗い複合めっき層を集電体の表面に形成することができる。

【0013】複合めっきの分散微粉末としては、電極の導電性を阻害しないように、導電性物質を用いることが好ましく、特に、炭素電極の場合は、電極材料たる炭素材料と同系の黒鉛を複合めっきの分散微粉末として用いることが好ましい。なお、界面活性剤をめっき浴に添加して分散微粉末の分散性を高め、表面粗度の均一性を向上させることが好ましい。

【0014】

【作用】本発明に係る電池用電極においては、表面の粗い合金めっき層又は複合めっき層が形成されてその表面が粗面化された集電体が用いられているので、圧延時の摩擦抵抗が大きく、圧延の際に結着体が集電体上に滑動し難くなる。その結果、圧延により結着体が集電体に強固に固着されることとなり、電極材料の集電体からの脱落が少なくなるとともに、集電体と結着体との充放電時の接触抵抗が小さくなる。また、結着体が圧延の際に集

電体上を滑動し難くなることにより、大きな圧下力で圧延することが可能となるので、電極材料の充填密度が向上する。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】（実施例1）

【正極の作製】 LiCoO_2 を、導電剤としてのアセチレンブラック及び結着剤としてのフッ素樹脂と、重量比90:6:4の比率で混練して正極合剤を得た。次いで、この正極合剤を集電体としてのアルミニウム箔の表裏両面に圧延し、 250°C で2時間真空下で加熱処理して正極を作製した。

【0017】【負極の作製】400メッシュパスの黒鉛粉末に、結着剤としてのフッ素樹脂を、重量比95:5の比率で混合して負極合剤を得た。この負極合剤を、下記する銅・ニッケル合金めっきにより表裏両面を粗面化した銅箔（集電体）の表裏両面に圧延し、 250°C で2時間真空下で加熱処理して負極を作製した。

【0018】（銅・ニッケル合金めっき）厚さ $18\mu\text{m}$ の圧延銅箔をキリンズ組成液（ H_2SO_4 :385容量部、 HNO_3 :165容量部、 HCl :5.5容量部、 H_2O :440容量部）を純水で3倍に希釈した洗浄液に15秒間浸漬した後、水洗して前処理を行った。この前処理後の圧延銅箔（厚さ: $10\mu\text{m}$ ）を陰極に吊りし、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を $180\text{g}/\text{リットル}$ 及びチオ尿素を $0.005\text{mg}/\text{リットル}$ 含有する浴温 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ に保持した銅めっき浴を用いて、電流密度 $300\text{A}/\text{m}^2$ 及び浴還流速度 $0.8\text{m}/\text{秒}$ で40秒間、銅めっきを行った。このときのめっき面は、赤褐色の金属光沢を有する平滑面であった。

【0019】次いで、上記銅めっき後の銅箔を陰極に吊りし、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を $35\text{g}/\text{リットル}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を $225\text{g}/\text{リットル}$ 、ポリアクリルアミド（平均分子量約700,000）を $1\text{g}/\text{リットル}$ 、 H_2SO_4 を $5\text{g}/\text{リットル}$ 、及び、 Na_2SO_4 を $50\text{g}/\text{リットル}$ 含有する浴温 30°C に保持した合金メッキ浴を用いて、 $250\text{A}/\text{m}^2$ の電流密度で60秒間、銅・ニッケル合金めっきを行なった。このときのめっき面を、触手したところざらざらした粗面であった。なお、合金めっき層の厚みを、腐食法により測定したところ、約 $4\mu\text{m}$ であった。

【0020】【電解液の調製】エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶かして電解液を調製した。

【0021】【電池の作製】上記正負両極をセパレータとともに巻き取り、負極缶内に挿入して円筒型の二次電

池を組み立て、これに上記電解液を注入して電池BA（電池寸法：直径 14.2mm 、高さ: 50.0mm ）を作製した。

【0022】図1は作製した電池BAの断面図であり、同図に示す電池BAは、正極1及び負極2、これら両電極を離隔するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は電解液が注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池BA内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0023】（比較例1）銅・ニッケル合金めっきを施さずに表面の平滑な銅箔をそのまま負極集電体として用いたこと以外は実施例1と同様にして比較電池BCを作製した。

【0024】図2は、電池BA及び比較電池BCのサイクル特性図であり、縦軸に比較電池BC及び電池BAの初期の電池容量を100%としたときのそれぞれの電池容量の比率（%）を、横軸に比較電池BCのサイクル寿命を100%としたときのサイクル数の比率（%）をとって示したグラフである。なお、比較電池BC及び電池BAのそれぞれの電池容量が初期の電池容量の75%まで低下したときをサイクル寿命とした。同図より、本発明に係る電極を用いて作製した電池BAは、充放電時の炭素粉末の銅箔からの脱落が少ないため、表面が平滑な銅箔をそのまま集電体として用いた比較電池BCに比し、サイクル特性に優れていることが分かる。

【0025】叙上の実施例では本発明に係る電極を円筒型のリチウム電池の負極に適用する場合の具体例について説明したが、本発明は対象とする電池の種類には特に制限されない。

【0026】

【発明の効果】本発明に係る電池用電極においては、粗面化された集電体が使用されているので、電極材料の集電体からの脱落が少なく、また接着不良による集電体と結着体との接触抵抗が小さい。このため、本発明に係る電池用電極を用いることにより、内部ショートのない、電池特性に優れた電池を、歩留まり良く得ることが可能になるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】円筒型電池の断面図である。

【図2】本発明電池及び比較電池のサイクル特性図である。

【符号の説明】

BA 電池

1 正極

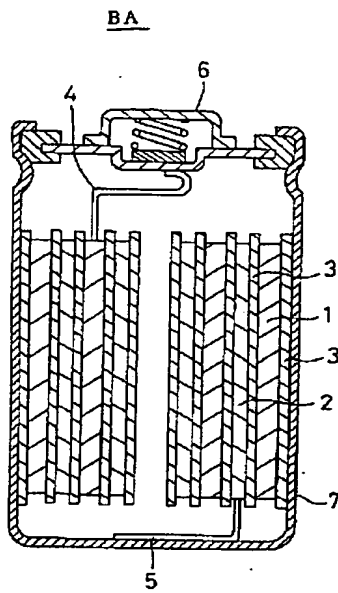
2 負極

3 セパレータ

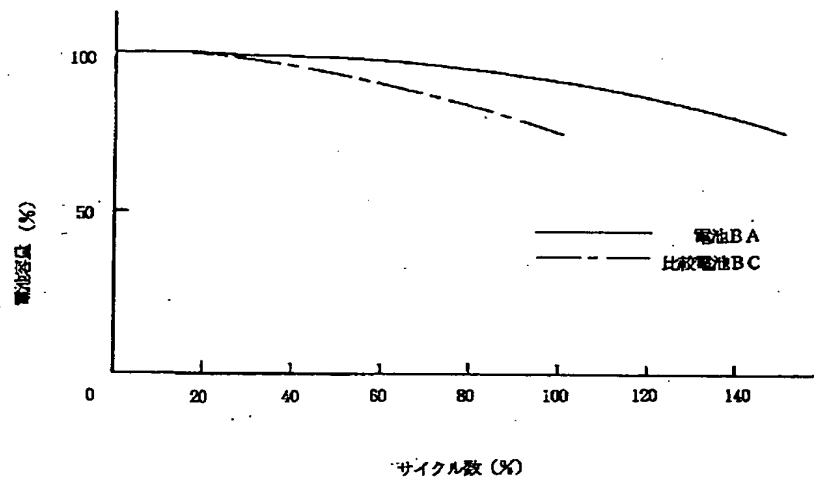
- 4 正極リード
5 負極リード

- 6 正極外部端子
7 負極缶

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 高橋 昌利
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72) 発明者 古川 修弘
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-182670

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl.⁵

H01M 4/64

識別記号

A

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21)出願番号 特願平3-360255

(22)出願日 平成3年(1991)12月27日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 原田 淳

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 寺司 和生

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 坂本 聡

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

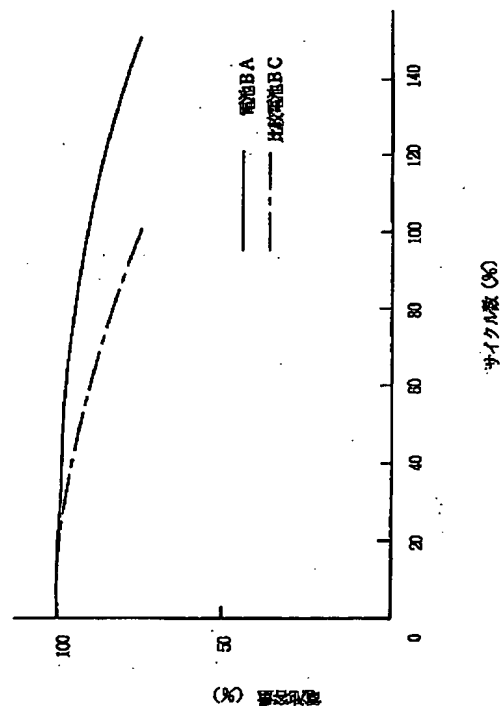
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用電極

(57)【要約】

【構成】銅とニッケル又は銅と亜鉛とからなる凹凸のある合金めっき層が表面に形成されて粗面化された銅箔又は銅板に、粉末状の炭素材料の結着体を固着させてなる。

【効果】粗面化された集電体が使用されているので、電極材料の集電体からの脱落が少なく、また接着不良による集電体と結着体との接触抵抗が小さい。このため、本発明に係る電池用電極を用いることにより、内部ショートのない、電池特性に優れた電池を、歩留まり良く得ることが可能になる。



THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】凹凸のある合金めっき層又は複合めっき層が表面に形成されて粗面化された集電体に、粉末状の電極材料の結着体を固着させてなる電池用電極。

【請求項2】銅とニッケル又は銅と亜鉛とからなる凹凸のある合金めっき層が表面に形成されて粗面化された銅箔又は銅板に、粉末状の炭素材料の結着体を固着させてなる電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電池用電極に係わり、特に電極材料と集電体との接着性が良好な電池用電極に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】電池用電極の中には、粉末状の電極材料を、要すれば導電剤を添加して、結着剤と混練してなる結着体（以下、「結着体」と略称する場合がある。）を集電体上に塗布し、圧延する方法により作製される電極があり、リチウム電池の負極として近時脚光を浴びつつある炭素電極もその一つである。

【0003】因みに、この炭素電極は、粉末状のコークスをポリニフ化ビニリデン等の結着剤と混練した後、圧延銅箔等の集電体上に塗布し、圧延することにより作製されている。

【0004】しかし、圧延銅箔などの集電体の表面は一般に平滑な面であるため、圧延時の圧下力により結着体が集電体上に圧延方向に滑動し易く、圧延だけでは、集電体と結着体とを十分な強度でもって接着することは困難である。

【0005】したがって、この種の電極の製造においては、集電体と結着体との接着強度を高めるべく、圧延後に、50～250℃程度の温度で電極を加熱処理することが行われている。しかしながら、加熱処理を行っても十分な接着強度を得ることは困難であるため、電極の積層又は巻き取りの際に、或いは充放電時に、電極材料が集電体から脱落して、内部ショートが生じたり、電池容量が低下したり、さらにはサイクル特性が劣化したりした。

【0006】また、集電体と結着体との接着不良によりこれら両者の接触面積が小さくなるため、電池の内部抵抗が上昇し、高率放電特性が低下するという問題もあった。

【0007】本発明は、以上の問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、優れた電池特性を発現し得る電池を製造する上で必要となる、集電体と結着体との接着性が良好な電池用電極を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため

の本発明に係る電池用電極は、凹凸のある合金めっき層又は複合めっき層が表面に形成されて粗面化された集電体に、粉末状の電極材料の結着体を固着させてなる。

【0009】本発明における合金めっき層又は複合めっき（分散めっき）層は、圧延時に、結着体が集電体上に圧延方向に滑動して集電体から脱落したり、部分的に剥離したりすることのない程度の表面粗さを有するものである。どの程度の表面粗さのめっき層が好ましいかは、結着体と集電体との摩擦に係わる問題であるので、これら両者の種類によって異なり、一義的には規制できない。

【0010】したがって、好適な表面粗さのめっき層を集電体上に形成するためには、結着体及び集電体の種類を考慮した上で、常法に従い、電流密度、攪拌の強弱、浴のpH、浴比などの諸条件を適宜調節してめっきすることが肝要である。

【0011】本発明における合金めっきの種類は特に制限されないが、リチウム電池の負極として提案されている銅箔又は銅板を集電体とする炭素電極の該銅箔又は銅板をめっきする場合は、銅・ニッケル合金又は銅・亜鉛合金めっきが、下地（銅）に対する馴染みが良く付着性に優れているので好ましい。また、合金めっきにおける好適な合金比率は、合金の種類及び下地金属の種類などによって異なるが、銅箔又は銅板上に銅・ニッケル合金層を形成する場合にあっては、銅：ニッケルの原子比が1：2～2：1の合金組成のものが一般的に好ましい。

【0012】本発明における複合めっきの種類も特に制限されず、たとえばワット浴やスルファミン酸浴に、黒鉛、酸化物（二酸化ケイ素、アルミナなど）、炭化物（炭化ケイ素、炭化クロム、炭化タングステン、炭化モリブテンなど）などの分散微粉末を分散させためっき浴を用いて所定の条件で電解めっきすることにより、表面の粗い複合めっき層を集電体の表面に形成することができる。

【0013】複合めっきの分散微粉末としては、電極の導電性を阻害しないように、導電性物質を用いることが好ましく、特に、炭素電極の場合は、電極材料たる炭素材料と同系の黒鉛を複合めっきの分散微粉末として用いることが好ましい。なお、界面活性剤をめっき浴に添加して分散微粉末の分散性を高め、表面粗度の均一性を向上させることが好ましい。

【0014】

【作用】本発明に係る電池用電極においては、表面の粗い合金めっき層又は複合めっき層が形成されてその表面が粗面化された集電体を用いられているので、圧延時の摩擦抵抗が大きく、圧延の際に結着体が集電体上に滑動し難くなる。その結果、圧延により結着体が集電体に強固に固着されることとなり、電極材料の集電体からの脱落が少なくなるとともに、集電体と結着体との充放電時の接触抵抗が小さくなる。また、結着体が圧延の際に集

THIS PAGE BLANK (USPTO)

電体上を滑動し難くなることにより、大きな圧下力で圧延することが可能となるので、電極材料の充填密度が向上する。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】（実施例1）

〔正極の作製〕 LiCoO_2 を、導電剤としてのアセチレンブラック及び結着剤としてのフッ素樹脂と、重量比90：6：4の比率で混練して正極合剤を得た。次いで、この正極合剤を集電体としてのアルミニウム箔の表裏両面に圧延し、 250°C で2時間真空下で加熱処理して正極を作製した。

【0017】〔負極の作製〕400メッシュパスの黒鉛粉末に、結着剤としてのフッ素樹脂を、重量比95：5の比率で混合して負極合剤を得た。この負極合剤を、下記する銅・ニッケル合金めっきにより表裏両面を粗面化した銅箔（集電体）の表裏両面に圧延し、 250°C で2時間真空下で加熱処理して負極を作製した。

【0018】（銅・ニッケル合金めっき）厚さ $18\mu\text{m}$ の圧延銅箔をキリンス組成液（ H_2SO_4 ：385容量部、 HNO_3 ：165容量部、 HCl ：5.5容量部、 H_2O ：440容量部）を純水で3倍に希釈した洗浄液に15秒間浸漬した後、水洗して前処理を行った。この前処理後の圧延銅箔（厚さ： $10\mu\text{m}$ ）を陰極に吊るし、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を $180\text{g}/\text{リットル}$ 及びチオ尿素を $0.005\text{mg}/\text{リットル}$ 含有する浴温 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ に保持した銅めっき浴を用いて、電流密度 $300\text{A}/\text{m}^2$ 及び浴還流速度 $0.8\text{m}/\text{秒}$ で40秒間、銅めっきを行った。このときのめっき面は、赤褐色の金属光沢を有する平滑面であった。

【0019】次いで、上記銅めっき後の銅箔を陰極に吊るし、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を $35\text{g}/\text{リットル}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を $225\text{g}/\text{リットル}$ 、ポリアクリルアミド（平均分子量約700,000）を $1\text{g}/\text{リットル}$ 、 H_2SO_4 を $5\text{g}/\text{リットル}$ 、及び、 Na_2SO_4 を $50\text{g}/\text{リットル}$ 含有する浴温 30°C に保持した合金メッキ浴を用いて、 $250\text{A}/\text{m}^2$ の電流密度で60秒間、銅・ニッケル合金めっきを行なった。このときのめっき面を、触手したところざらざらした粗面であった。なお、合金めっき層の厚みを、腐食法により測定したところ、約 $4\mu\text{m}$ であった。

【0020】〔電解液の調製〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1：1の混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶かして電解液を調製した。

【0021】〔電池の作製〕上記正負両極をセパレータとともに巻き取り、負極缶内に挿入して円筒型の二次電

池を組み立て、これに上記電解液を注入して電池BA（電池寸法：直径14.2mm、高さ：50.0mm）を作製した。

【0022】図1は作製した電池BAの断面図であり、同図に示す電池BAは、正極1及び負極2、これら両電極を離隔するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は電解液が注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に收容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池BA内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0023】（比較例1）銅・ニッケル合金めっきを施さずに表面の平滑な銅箔をそのまま負極集電体として用いたこと以外は実施例1と同様にして比較電池BCを作製した。

【0024】図2は、電池BA及び比較電池BCのサイクル特性図であり、縦軸に比較電池BC及び電池BAの初期の電池容量を100%としたときのそれぞれの電池容量の比率（%）を、横軸に比較電池BCのサイクル寿命を100%としたときのサイクル数の比率（%）をとって示したグラフである。なお、比較電池BC及び電池BAのそれぞれの電池容量が初期の電池容量の75%まで低下したときをサイクル寿命とした。同図より、本発明に係る電極を用いて作製した電池BAは、充放電時の炭素粉末の銅箔からの脱落が少ないため、表面が平滑な銅箔をそのまま集電体として用いた比較電池BCに比し、サイクル特性に優れていることが分かる。

【0025】叙上の実施例では本発明に係る電極を円筒型のリチウム電池の負極に適用する場合の具体例について説明したが、本発明は対象とする電池の種類には特に制限されない。

【0026】

【発明の効果】本発明に係る電池用電極においては、粗面化された集電体が使用されているので、電極材料の集電体からの脱落が少なく、また接着不良による集電体と結着体との接触抵抗が小さい。このため、本発明に係る電池用電極を用いることにより、内部ショートのない、電池特性に優れた電池を、歩留まり良く得ることが可能になるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】円筒型電池の断面図である。

【図2】本発明電池及び比較電池のサイクル特性図である。

【符号の説明】

BA 電池

1 正極

2 負極

3 セパレータ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5

6

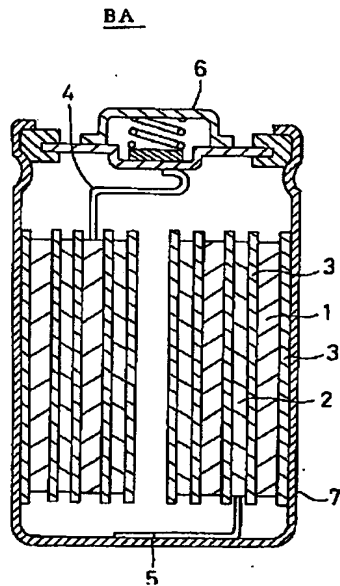
4 正極リード

* 6 正極外部端子

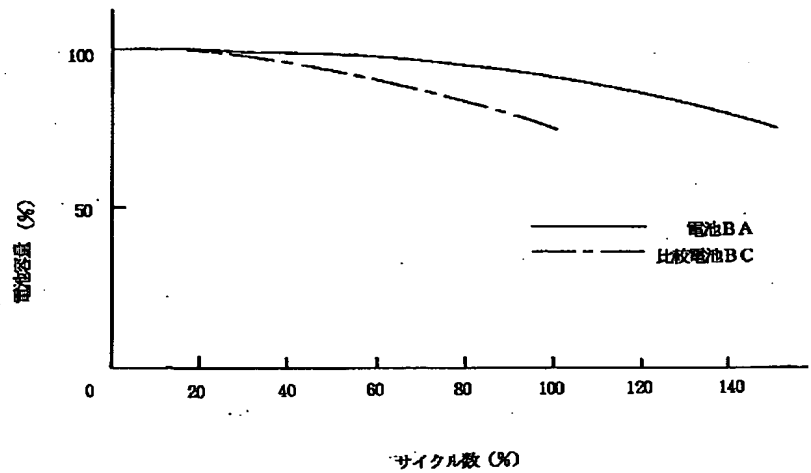
5 負極リード

* 7 負極缶

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 昌利

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

※ (72)発明者 古川 修弘

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

※

THIS PAGE BLANK (USPTO)